

PRODUCTION OF INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS

Publication number: JP6336525 (A)

Publication date: 1994-12-06

Inventor(s): BANDO AKIHIKO; SHOBI HAJIME; UEDA NAOKI

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: B32B17/10; C03C27/12; C08J5/18; C08J7/00; C08K5/54; C08L23/08; C08L31/04;
B32B17/06; C03C27/12; C08J5/18; C08J7/00; C08K5/00; C08L23/00; C08L31/00;
(IPC1-7): C08K5/54; C08L23/08; C08J5/18; B32B17/10; C03C27/12; C08J7/00

- European:

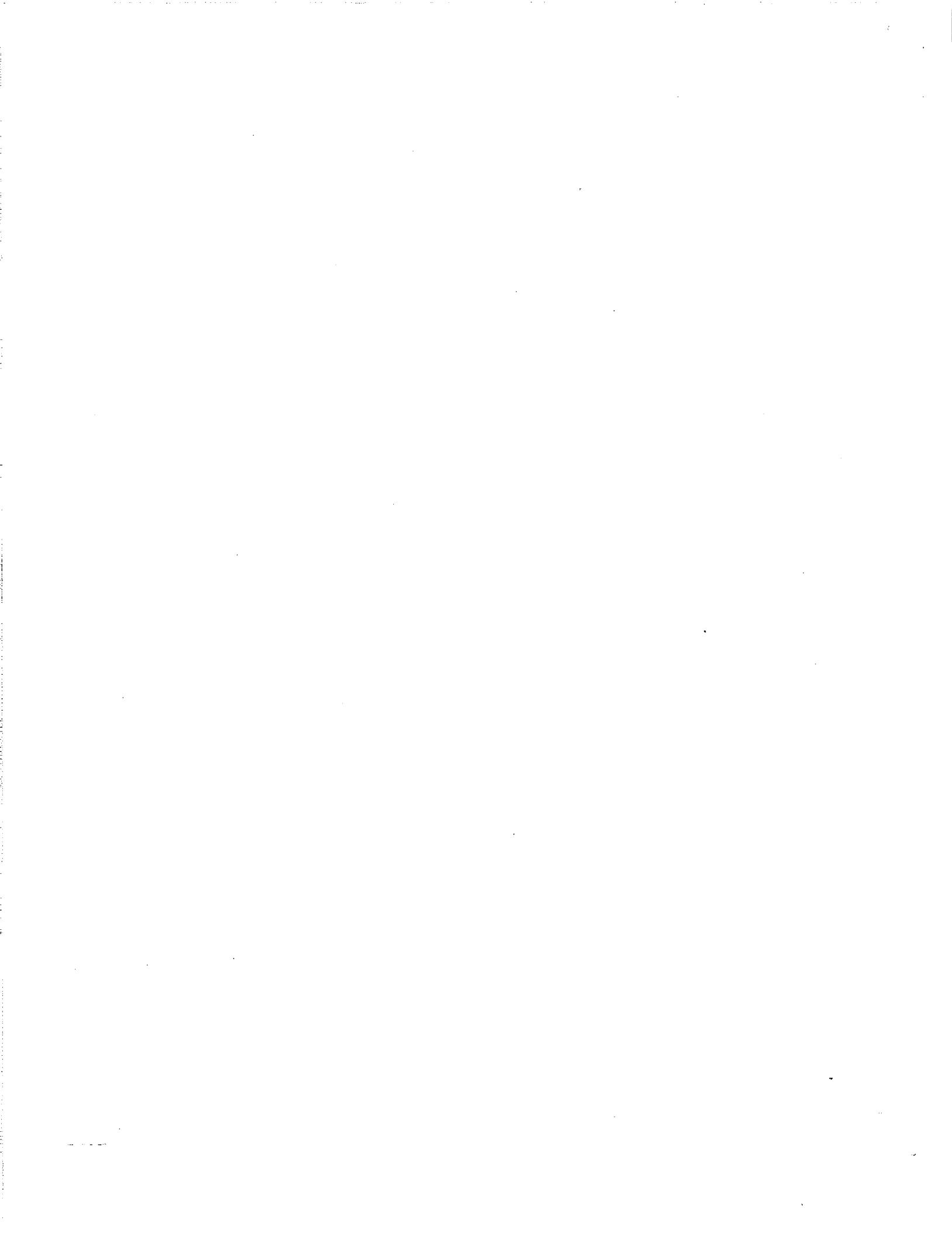
Application number: JP19930249299 19931005

Priority number(s): JP19930249299 19931005; JP19930075755 19930401

Abstract of JP 6336525 (A)

PURPOSE: To produce the subject interlayer having improved transparency by irradiating a sheet made from a resin composition comprising an ethylene/vinyl acetate copolymer or an ethylene/(meth)acrylic ester copolymer and a silane coupling agent with an ionizing radiation. CONSTITUTION: 100pts.wt. ethylene/vinyl acetate copolymer of a vinyl acetate content of 15-45wt.% or ethylene/(meth)acrylic ester copolymer of a (meth)acrylic ester content of 15-45wt.%, each of which has a melt index of 0.1-500g/10min, is mixed with 0.01-4pts.wt. silane coupling agent having at least one group selected from among amino, glycidyl and mercapto, such as 3-aminopropyltri-methoxysilane, and other additives such as an ultraviolet absorber and an antioxidant to form a resin composition. This composition is press-molded into a sheet of a thickness of 10μm to 1.6mm, and then irradiated with an ionizing radiation such as electron beams in an atmosphere of, e.g. nitrogen at an acceleration voltage of 30 kV-2 MV at a dose of 0.5-20 Mrad to obtain the objective laminated glass interlayer of excellent transparency.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-336525

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51)Int.Cl. ^b	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	C E R	9267-4F		
B 32 B 17/10				
C 03 C 27/12	K	8216-4G		
C 08 J 7/00	C E R	7310-4F		
	3 0 5	7310-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-249299	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成5年(1993)10月5日	(72)発明者	坂東 明彦 大阪府三島郡島本町百山2-2
(31)優先権主張番号	特願平5-75755	(72)発明者	松原 初 大阪府吹田市岸辺北5-3-12
(32)優先日	平5(1993)4月1日	(72)発明者	植田 直樹 大阪府茨木市見付山2-1-6
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 合わせガラス用中間膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】常温にて取扱いが容易であり、耐衝撃性及び透明性(特にヘイズ値)に優れた合わせガラスを容易に製造することができる合わせガラス用中間膜を提供する。

【構成】酢酸ビニル含有量が15~45重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体又は(メタ)アクリル酸エステル含有量が15~45重量%であるエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、並びに、アミノ基、グリシジル基及びメルカプト基からなる群より選ばれる1種以上の基を有するシランカップリング剤よりなる樹脂組成物をシート化した後、電離性放射線を照射する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酢酸ビニル含有量15～45重量%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体又は(メタ)アクリル酸エステル含有量15～45重量%であるエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部、ならびに、アミノ基、グリシジル基及びメルカブト基からなる群より選ばれる1種以上の基を有するシランカップリング剤0.01～4重量部よりなる樹脂組成物を樹脂シート化した後、電離性放射線を0.5～20Mradの照射量で照射することを特徴とする合わせガラス用中間膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合わせガラス用中間膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、合わせガラス用中間膜には、ガラスとの優れた接着性、強靭な引っ張り強度、高い透明性等が求められ、これらの性能を満足する樹脂として、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂が広く使用されてきた。しかしながら、ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜は、10℃以上では膜同士の自着性が強いため、5℃以下の低温で保管するか、離型紙によりプロッキングを防止したりする必要があり、取扱いに手間がかかるという欠点があった。

【0003】また、ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜は、吸湿性が高く、吸湿するとガラスとの接着性が低下するという欠点があった。従って、ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を用いて合わせガラスを製造するときは、合わせ加工する前に中間膜を調湿し、更に、例えば、オートクレーブを用いて高温、高圧下で圧着しなければならないという欠点があった。

【0004】上記ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜の、取扱いに手間がかかるという欠点を解決するため、特公昭47-2103号公報において、エチレンー酢酸ビニル共重合体を酸により変成させた合わせガラス用中間膜が提案された。この中間膜は、常温においても粘着性が高くないので取扱いが容易であるが、透明性(特に、ヘイズ値)が悪く、含有している酸により吸湿性が高くなつてガラスとの接着性が低下し、合わせガラスを製造するとき、高温、高圧下で圧着しなければならないという欠点があった。

【0005】また、上記ポリビニルブチラール樹脂からなる合わせガラス用中間膜の、吸湿によりガラスとの接着性が低下するという欠点を解決するため、特公平2-53381号公報において、ガラス板の間にエチレンー酢酸ビニル共重合体及び有機過酸化物を接着し熱硬化してなる合わせガラスが提案された。

10

20

30

40

50

【0006】しかしながら、この合わせガラスは、熱変成時に結晶性が低下するため透明性が向上し、常温で保管可能であり、調湿やオートクレーブなしに合わせ加工が可能であるが、有機過酸化物の分解により生成したラジカルを熱硬化に利用するので、130℃以上の加工温度を必要とし、装飾用合わせガラスに用いる場合は、耐熱性染料を使用する必要があり、加工作業の悪化、コスト高をもたらすという欠点があった。また、ガラスに代えて合成樹脂板を使用する場合は、高温の加工温度により熱変形する恐れがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に鑑み、常温にて保管が容易であり、接着性、耐衝撃性及び透明性(特に、ヘイズ値)に優れた合わせガラスを容易に製造することのできる合わせガラス用中間膜を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法において使用される樹脂組成物は、エチレンー酢酸ビニル共重合体又はエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ならびにシランカップリング剤からなる。

【0009】上記エチレンー酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含有量は、少なくなると得られる合わせガラスの透明性が低下し、多くなると得られる合わせガラスの耐衝撃性が低下するため、15～45重量%に限定され、好ましくは20～40重量%である。

【0010】上記エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体中の(メタ)アクリル酸エステル含有量は、少なくなると中間膜の流動開始温度が上昇するため合わせガラスの加工性が悪くなると共に得られる合わせガラスの透明性が著しく低下し、多くなると結晶性が崩壊して合わせガラスの引張特性が低下するため、15～45重量%に限定され、好ましくは20～40重量%である。

【0011】上記エチレンー酢酸ビニル共重合体又はエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体のメルトインデックス(MI)は、0.1～500g/10分が好ましく、より好ましくは、0.5～400g/10分である。

【0012】上記エチレンー酢酸ビニル共重合体及びエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、高分子量のものと低分子量のものとが併用されてもよい。その場合、エチレンー酢酸ビニル共重合体としては、重量平均分子量10,000～300,000のもの100重量部に対し、重量平均分子量500～3,000のものの0.5～20重量部添加されるのが好ましい。また、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、重量平均分子量10,000～300,000のものの100重量部に対し、重量平均分子量500～3,000のもの2～20重量部添加されるのが好ましい。

【0013】上記シランカップリング剤は、アミノ基、グリシジル基及びメルカブト基からなる群より選ばれる1種以上の基を有する。

【0014】上記シランカップリング剤としては、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メルカブトメチルジメチルエトキシシラン、(メルカブトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用されてもよい。

【0015】上記シランカップリング剤の添加量は、少なくなると本発明の製造方法により得られる中間膜とガラスとの接着性が低下し、多くなると得られる合わせガラスの透明性が低下するため、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対し、0.01~4重量部に限定される。

【0016】本発明の製造方法において使用される樹脂組成物の構成は上述の通りであるが、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、安定剤等が、得られる中間膜の物性を損なわない範囲内で添加されてもよい。

【0017】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-アミンフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3", 4", 5", 6")-t-トライドメチル]-5'-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール等のベンゾトリシアゾール系；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジ

メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系などのものが挙げられる。

【0018】上記紫外線安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 2, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、Sanol LS-765, Sanol LS-770, Sanol LS-2626, Ch1 mass ob 944LD, Thinuvin-662, Thinuvin-662LD, Mark LA-57, Mark LA-62, Mark LA-63, Mark LA-67, Mark LA-68, Mark LA-77, Mark LA-82, Mark LA-87, Goodrite UV-3404等のヒンダードアミン系；ニッケル[2, 2'-チオビス(4-t-オクチル)フェノレート]-n-ブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルビス[o-エチル-3, 5-(ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]ホスフェート、コバルトジシクロヘキシリジチオホスフェート、[1-フェニル, 3-メチル, 4-デカノニル, ピラゾレート(5):]ニッケル等の金属錯塩系などのものが挙げられる。

【0019】上記酸化防止剤としては、例えば、t-ブチル-ヒドロキシトルエン(BHT)、t-ブチル-ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェノール)ブチリックアシッド]グリコールエステル等が挙げられる。

【0020】上記安定剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸、ステアリン酸カルシウム石鹼、ジアルカノール脂肪族第3級アミ

ン等が挙げられる。

【0021】上記樹脂組成物は、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体及びシランカップリング剤を、ロールミル、押出機、パンパリーミキサー等を用いる溶融混練；ヘンシェルミキサー、タンブラー、ライカイ機等の溶融混練機を用いるドライブレンドにより得られる。

【0022】本発明の製造方法においては、上記樹脂組成物を用い、例えば、加熱プレス法、カレンダーロール法、押出シートキャスティング法、イフレーションチューブ法の成形法によりシート化する。また、添加剤を高濃度に含有するエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のマスター・パッチ(ペレット)を、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体単独のペレットで希釈して押出成形することにより、シート化してもよい。

【0023】上記樹脂シートの厚さは、薄くなると得られる合わせガラスの耐衝撃性が低下し、厚くなると得られる合わせガラスの透明性が低下するため、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 1.6\text{ mm}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1.2\text{ mm}$ である。

【0024】本発明の製造方法においては、上記樹脂シートに電離性放射線を照射する。上記電離性放射線としては、電子線、 γ 線、X線等が挙げられ、工業的には照射が容易に可能な電子線が好ましい。

【0025】上記電離性放射線の照射には、コッククロフト型、コッククロフトワルトン型、パンデクラフト型、高周波型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、エレクトロカーテン型などの各種電離性放射線加速器等が挙げられる。

【0026】上記電離性放射線の照射量は、少なくなると得られる合わせガラスの透明性が低下し、多くなると中間膜の流動性が低下してガラスとの接着性が低下するため、 $0.5 \sim 20\text{ Mrad}$ に限定され、好ましくは $1 \sim 15\text{ Mrad}$ である。なお、上記電子線又は γ 線は、例えば、高真空中；窒素ガス、ヘリウムガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下などで照射されるのが好ましい。

【0027】上記電離性放射線の加速電圧は、中間膜の厚さにより異なるが、通常 $30\text{ kV} \sim 2\text{ MV}$ が好ましく、より好ましくは $100\text{ kV} \sim 1,000\text{ kV}$ である。

【0028】本発明の製造方法により得られた中間膜を用いて合わせガラスを製造する方法としては、例えば、厚さ 3 mm の2枚のガラス板の間に中間膜を挟んだ積層体を真空パックに入れて $0 \sim 20\text{ torr}$ の真空度で脱気した後、真空パックごとオープンに移し、温度 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で保持する方法、得られた積層体を加熱された加压ゴムロールにて圧着した後、オープンにて温度 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で保持する方法等が挙げられる。

【0029】上記合わせガラスを製造するとき、例えば、金属、無機材料等のガラス以外の剛性体；ポリカーボネート等の有機ガラス；ポリエスチル膜、ポリウレタン膜等の剛性の低い高分子膜又は紙などと積層して多層型とされてもよい。また、上記剛性の低い高分子膜に装飾を施すことにより、装飾合わせガラスを製造することができる。

【0030】上記多層型の合わせガラスの層構成としては、例えば、

- (1) ガラス／中間膜／高分子膜／中間膜／ガラス
- (2) ガラス／中間膜／金属板／中間膜／ガラス／高分子膜
- (3) ガラス／中間膜／紙／中間膜／有機ガラス／中間膜／ガラス
- (4) ガラス／中間膜／装飾高分子膜／中間膜／ガラス
- (5) ガラス／中間膜／紙／中間膜／ガラス

等が挙げられる。

【0031】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。なお、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

(実施例1)

(1) 樹脂組成物の製造

エチレン-酢酸ビニル共重合体として、酢酸ビニル含有量が 26 重量\% であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(東ソー社製「ウルトラセン634」)100部、シランカップリング剤として、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(チッソ社製)0.5部、紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー社製「チヌビン326」)0.3部及び酸化防止剤として、t-ブチルヒドロキシトルエン(住友化学社製)0.1部をロールミルに供給し、温度 150°C で溶融混練して樹脂組成物を得た。

【0032】(2) 中間膜の製造

得られた樹脂組成物35部を厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート膜2枚で挟着し、得られた挟着体をプレス成形機にて 150°C 、 120 kg/cm^2 で30分間プレス成形し、厚さ $400\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂膜を得、得られた樹脂シートを温度 20°C になるまで放置して冷却した。得られた樹脂シートに、走査型電子線照射装置(日新ハイボルテージ社製「EPS-750」)を用いて、窒素雰囲気下、加速電圧 400 kV にて電子線を 6 Mrad 照射し、樹脂シートを架橋させて中間膜を得た。

【0033】(3) 合わせガラスの製造

得られた中間膜の両面に、縦 30 cm 、横 30 cm 及び厚さ 3 mm の寸法のフロートガラスを積層し、得られた積層体を真空パックに入れて真空度 10 torr で20分間脱気し、脱気状態を保持したまま積層体の入った真空パックをオープンに移し、 100°C で30分間保持して合わせガラスを得た。

【0034】(4)接着強度測定用ガラスの製造

得られた中間膜を挿着しているポリエチレンテレフタレート膜のうち一方のみを剥がし、剥がした面に厚さ3mmのフロートガラスを積層し、得られた積層体を真空パックに入れて真空中度10 torrで20分間脱気し、脱気状態を保持したまま積層体の入った真空バッグをオープンに移して100°Cで30分間保持した後、幅2cm及び長さ10cmの寸法に切断して接着強度測定用ガラスを得た。

【0035】(実施例2～5)表1に示した所定量のエチレンー酢酸ビニル共重合体及びシランカップリング剤を用い、所定量の電子線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0036】上記エチレンー酢酸ビニル共重合体として、実施例2では三菱油化社製「EVA X505」、実施例3では三井デュポンポリケミカル社製「EVA FLEX 460」、実施例4では東ソー社製「ウルトラセン751」、実施例5では三菱油化社製「EVA X501」をそれぞれ使用し、シランカップリング剤としては、チッソ社製サンプルを使用した。

【0037】(比較例1)表1に示した所定量のエチレンー酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル社製「EVA FLEX 460」)及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、電子線を照射しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0038】(比較例2)表1に示した所定量のエチレンー酢酸ビニル共重合体(東ソー社製「ウルトラセン751」)を用い、シランカップリング剤は添加せず、電子線も照射しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0039】(比較例3)表1に示した所定量のエチレンー酢酸ビニル共重合体(住友化学社製「エバテート5011」)を用い、シランカップリング剤は添加せず、所定量の電子線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0040】(比較例4及び5)表1に示した所定量のエチレンー酢酸ビニル共重合体及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、所定量の電子線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。なお、エチレンー酢酸ビニル共重合体として、比較例4では住友化学社製「エバテート4011」、比較例5では住友化学社製「エバテート5011」をそれぞれ用いた。

【0041】(比較例6)表1に示した所定量のエチ

レンー酢酸ビニル共重合体(東ソー社製「ウルトラセン520F」)を用い、シランカップリング剤は添加せず、所定量の電子線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0042】(比較例7)攪拌装置及び還流冷却管付5リットル3口フラスコに、酢酸ビニル含有量3.2重量%、メルトインデックス(MI)30g/10分のエチレンー酢酸ビニル共重合体(東ソー社製「ウルトラセン750」)200部、10重量%水酸化ナトリウム水溶液300部及びキシレン1500部を供給し、還流しながら攪拌して加水分解反応させ、鹹化度90%の部分鹹化物を得た。得られた部分鹹化物180部、無水フタル酸104部、ピリジン40部及びキシレン1500部を、攪拌装置及び還流冷却管付5リットル3口フラスコに供給し、温度110°Cで4時間還流しながら攪拌して反応させて樹脂組成物を得た。なお、得られた樹脂組成物について元素分析及び赤外線吸収スペクトル分析し、酢酸ビニル含有量3.2重量%、ビニルアルコール含有量16.1重量%、フタル酸ビニル含有量12.7重量%及びエチレン含有量6.8重量%であることを確認した。得られた樹脂組成物を用い、電子線を照射しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0043】(比較例8)酢酸ビニル含有量2.5重量%、メルトインデックス(MI)2g/10分のエチレンー酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル社製「EVA FLEX 360」)100部、トリアリルイソシアヌレート(日本化成社製「タイク」)3部、1,1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(日本油脂社製「バー-ヘキサ3M」)1部及びγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ社製)0.3部をロールミルに供給し、温度100°Cで溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を用い、オープン内の温度を130°Cとし、電子線を照射しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0044】(比較例9)表1に示した所定のエチレンー酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル社製「EVA FLEX 360」)及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、所定量の電子線を照射した以外は実施例1と同様にして中間膜を得たが、得られた中間膜はガラスとの接着性が低く、合わせガラス及び接着強度測定用ガラスは製造できなかった。

【0045】

【表1】

	エチレン-酢酸ビニル共重合体*	シランカップリング剤		電子線 照射量 (Mrad)
		酢酸ビニル含有量 (重量%)	種類	
実施例	1 26	A	0.5	6
	2 25	B	1.0	10
	3 19	A	0.3	4
	4 28	C	0.04	3
	5 28	D	0.5	2
比較例	1 19	A	0.2	-
	2 28	-	-	-
	3 32	-	-	5
	4 20	F	0.2	0.3
	5 32	G	0.5	5
例	6 8	-	-	2
	9 25	E	0.05	30

*エチレン-酢酸ビニル共重合体100部
A: 3-アミノプロピルトリエトキシシラン
B: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
C: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
D: 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
E: 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン
F: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
G: ビニルトリエトキシシラン

【0046】上記実施例1～5及び比較例1～8で得られた合わせガラスについて、耐衝撃性試験及び透明性試験を実施して評価し、得られた結果を表2に示した。

耐衝撃性試験

JIS R 3205に準拠して実施した。即ち、温度23℃、湿度50%で4時間保持した合わせガラスを支持枠にて垂直に保持し、重量4.5kg、最大径7.5mmの加撃体を30cmの高さから振子式に合わせガラスの中心に落下させた。破壊部分に直径7.5mmの穴が自由に通過できる開口を生じた場合を×、生じなかった場合を○として示した。なお、試験は、n=4で行った。

【0047】透明性試験

東京電色社製「積分式濁度計」を用い、温度23℃、湿度50%における全光線透過率(%)及びハイズ値

(%)を測定した。なお、試験は、n=10で行った。

【0048】上記実施例1～5及び比較例1～8において得られた接着強度測定用ガラスについて、ガラスとの接着性試験を実施して評価し、得られた結果を表2に示した。

ガラスとの接着性試験

温度23℃、湿度50%で4時間保持した接着強度測定用ガラスを用い、定速引張試験機（オリエンテック社製「テンションUCE500」）にて50.0mm/分の引っ張り速度で90度ピール強度(kg/cm)を測定した。なお、試験は、n=10で行った。

【0049】

【表2】

	耐衝撃性	透明性		ガラスとの接着性
		全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	ピール強度 (kg/cm)
実施例	1 ○	87.5	0.5	3.4
	2 ○	87.3	0.4	1.9
	3 ○	87.5	0.8	2.7
	4 ○	88.2	0.6	1.6
	5 ○	88.8	0.9	0.7
比較例	1 ○	87.5	12.4	>5.0
	2 ×	88.2	3.2	0.003
	3 ×	89.1	0.7	0.003
	4 ×	87.5	8.1	0.003
	5 ×	89.1	0.7	0.04
	6 ×	86.3	20.3	0.003
	7 ○	86.7	1.6	0.62
	8 ○	85.1	1.0	2.7

【0050】(実施例6～9)表3に示した所定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体及びシランカップリング剤を用い、所定量のγ線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。なお、エチレン-酢酸ビニル共重合体として、実施例6では東ソー社製「ウルトラセン751」、実施例7では三菱油化社製「EVA-X505」、実施例8では三井デュポンポリケミカル社製「EVAFL EX460」、実施例9では東ソー社製「ウルトラセン634」をそれぞれ用い、シランカップリング剤としては、チッソ社製サンプルを用いた。

【0051】(比較例10)表3に示した所定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル社製「EVAFL EX460」)及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、γ線を照射しなかった以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0052】(比較例11)表3に示した所定量のエチ

レン-酢酸ビニル共重合体(住友化学社製「エバテート5011」)を用い、シランカップリング剤は添加せず、所定量のγ線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0053】(比較例12)表3に示した所定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体(東ソー社製「ウルトラセン634」)及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、所定量のγ線を照射した以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。

【0054】(比較例13)表3に示した所定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体(住友化学社製「エバテート4011」)及びシランカップリング剤(チッソ社製)を用い、所定量のγ線を照射した以外は実施例1と同様にして中間膜を得たが、得られた中間膜はガラスとの接着性が低く、合わせガラス及び接着強度測定用ガラスは製造できなかった。

【0055】

【表3】

		エチレン-酢酸ビニル共重合体*	シランカップリング剤		γ線照射量(Mrad)
実施例	酢酸ビニル含有量(重量%)	種類	添加量(部)	4	
				6	2.8
				7	2.5
				8	1.9
				9	2.6
	10	E	0.1	—	1.0
					11
					12
					13

*エチレン-酢酸ビニル共重合体100部
A: 3-アミノプロピルトリエトキシシラン
C: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
D: 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
E: 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン
F: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

【0056】上記実施例6～9及び比較例10～12で *果を表4に示した。

得られた合わせガラス及び接着強度測定用ガラスについて 【0057】

て、実施例1と同様にして耐衝撃性試験、透明性試験及 30 【表4】

びガラスとの接着性試験を実施して評価し、得られた結*

	耐衝撃性	透 明 性		ガラスとの接着性 ピール強度(kg/cm)
		全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	
実施例	6	○	88.1	0.5 3.6
	7	○	87.3	0.6 2.7
	8	○	87.5	0.8 1.9
	9	○	87.8	0.6 2.6
比較例	10	○	87.6	12.7 1.3
	11	×	89.1	0.7 0.003
	12	○	87.5	3.1 2.4

【0058】(実施例10～12、比較例14～18)

共重合体、シランカップリング剤、紫外線吸収剤(チバ

表5に示した所定量のエチレン-メチルメタクリレート 50 ガイギー社製「チヌビン326」) 0.3部及び酸化防

15

止剤（住友化学社製、成分BHT）からなる樹脂組成物を用い、表5に示した所定量の電子線を照射したこと以外は実施例1と同様にして合わせガラス及び接着強度測定用ガラスを得た。得られた合わせガラス及び接着強度測定用ガラスについて、実施例1と同様な透明性試験及*

*びガラスとの接着性試験を実施して評価し、その結果を表5に示した。

【0059】

【表5】

		エチレン-メチルメタクリレート共重合体(100部)	シランカッディング剤		電子線照射量 (Mrad)	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	ガラスとの接着性
実施例	10 11 12	メチルメタクリレート含有量(重量%)	種類	添加量(部)				ピール強度(kg/cm)
比較例	14	25	—	—	—	82.1	4.5	0.003
	15	20	—	—	—	83.0	5.6	0.002
例	16	25	A	0.4	0	82.1	4.5	>5.0
	17	20	E	0.5	50	※	※	※
	18	25	A	0.2	0.2	87.5	4.0	>5.0

※：合わせガラス作製不能

A：3-アミノプロピルトリエトキシシラン

B：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

D：3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン

E：3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン

【0060】尚、エチレン-メチルメタクリレート共重合体として、実施例10、12、比較例14、16及び18は住友化学社製「アクリフトWH202」、実施例11、比較例15及び17は住友化学社製「アクリフトWK402」を用いた。また、比較例14及び15はエチレン-メチルメタクリレート共重合体のみからなる樹脂組成物を使用した。

【発明の効果】本発明の合わせガラス用中間膜の製造方法は上述の通りであるから、常温にて取扱いが容易な中

間膜が得られ、該中間膜を用いて、耐衝撃性及び透明性（特に、ヘイズ値）に優れた合わせガラスを容易に製造することができる。また、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体を主成分とする場合は、常温で保管可能であり、該中間膜を用いて合わせ加工時に調湿やオートクレーブなしに、接着性及び透明性（特に、ヘイズ値）に優れた合わせガラスを容易に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C08K 5/54

KFP

--- C08L 23/08

LDF